

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 5 月 22 日現在

機関番号：32665

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2013～2013

課題番号：25610099

研究課題名(和文)平面四配位鉄酸化物の圧力誘起の超伝導探索

研究課題名(英文)Pressure induced superconductivity research of square-planar iron oxides

研究代表者

川上 隆輝(KAWAKAMI, Takateru)

日本大学・文理学部・准教授

研究者番号：20366561

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円、(間接経費) 900,000円

研究成果の概要(和文)：電気抵抗の小さな物質でも高圧下で超伝導転移を測定できる装置を立ち上げた。実際に、BaTi₂Sb₂Oにおいて高圧下50GPaで超伝導転移を観測した。平面四配位無限層構造をとるSr_{0.7}Eu_{0.3}FeO₂において高圧下でX線吸収測定を行ったところ、圧力を印加することでEu²⁺がEu³⁺に価数移動を起こし、伝導面にキャリアを増やすことを明らかにしたが、圧力誘起の超伝導の発見には至らなかった。

研究成果の概要(英文)：We built superconducting transition measurement system for small resistance material under high pressure. In fact, we measured superconducting transition at 50 GPa in BaTi₂Sb₂O. One of the square-planar iron oxides, Sr_{0.7}Eu_{0.3}FeO₂, caused a valence fluctuation from Eu²⁺ to Eu³⁺ with increasing pressure and revealed a conduction plane to increasing carrier. But we cannot search a new superconductor.

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：物理学・物性

キーワード：高圧 磁性

1. 研究開始当初の背景

2007年に、初めて鉄が平面四配位無限層構造をとる SrFeO₂ の合成に京都大学のグループが成功した(図1)。この構造は

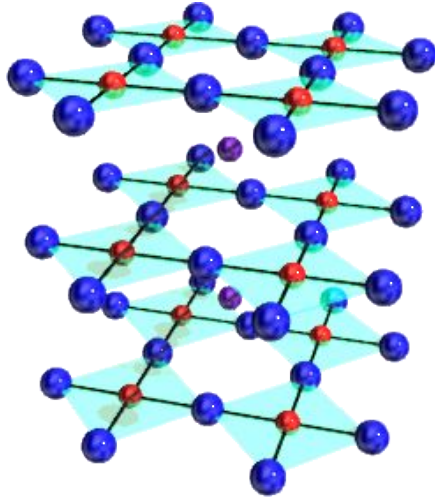


図1 平面四配位無限層構造をとる鉄酸化物。

従来の鉄酸化物に関する常識を覆す配位構造の誕生であった(Nature 2007)。この新しい構造をもつ鉄酸化物に新奇な物性の発見や新機能材料への応用の可能性から、磁性と電気伝導の研究に取り組んだ。その結果、研究代表者の川上は、高压下の実験を行い、33万気圧にて下記に示す3つの劇的な転移を観測した(Nature Chemistry 2009, Cover Picture)。

- ・ 高スピン (S=2) 状態から中間スピン (S=1) 状態へのスピン転移: 80年に及ぶスピン転移研究の歴史で、結晶場ではなく鉄同士の相互作用で初めてスピン転移を起こした例である。
- ・ 室温反強磁性体から室温強磁性体への転移: 平面四配位の鉄の強い結合力を利用した強力磁石の開発が期待されていたが、高压とはいえ初めて磁石化に成功した。
- ・ 絶縁体から金属(ハーフメタル)への転移: ハーフメタルは、スピントロニクスでの応用が期待される材料であるが、地球上に豊富に存在する鉄のみの金属から

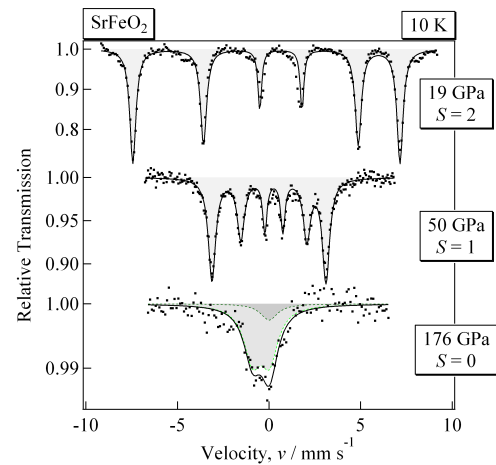


図2 176万気圧で磁性のない低スピン状態が実現したスペクトル。

なる初の例である。

さらに、2012年に SrFeO₂ で 176 万気圧という超高压下で低温でも磁気秩序しない低スピン状態になることを明らかにした(図2)。磁気秩序しない平面四配位無限層構造は、超伝導発現の可能性が高い。しかしながら、超高压下での電気抵抗測定が技術的に困難で超伝導の発現を確かめることがまだ行われていない。

2. 研究の目的

【磁性が抑制された高压下での電気抵抗測定から超伝導の発現の有無の確認】

鉄ヒ素系高温超伝導体の発見により、磁性も超伝導の発現に寄与することが明らかになった。また、平面四配位無限層構造をもつ鉄酸化物は、キャリア注入により高温超伝導を示す無限層構造 SrCuO₂ と同じ構造であることと平面四配位無限層構造の特徴である強い共有結合を持つことから、転移温度の高い超伝導体になることが期待されてきた。そのため、圧力誘起の超伝導探索を行う。新奇な超伝導体の発見につながれば、社会に大きなインパクトを与えるのと同時に高温超伝導体のメカニズムの解明に大きな寄与をもたらす。

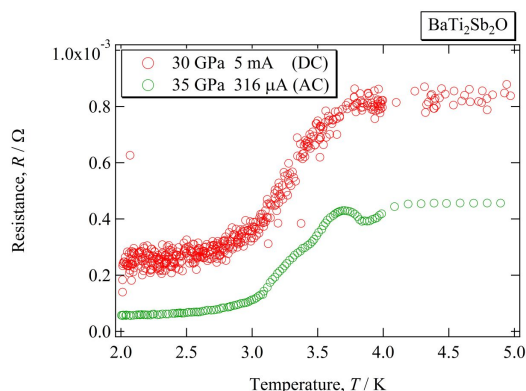


図 3 電気抵抗測定 of 直流法と交流法の比較 .

【 1 価の鉄酸化物の磁性や電気的な性質の解明】

1 価の鉄をもつ酸化物は非常に少なく , その性質はあまり明らかにされていない . 磁場を印加したメスバウアー分光から磁気構造等を明らかにし , 放射光を用いた X 線吸収分光測定から電子状態を明らかにする . さらに , 有効ハミルトニアンを利用した理論計算より , 磁性や電気伝導のメカニズムも解明し , 低原子価鉄の性質を実験と理論の両方から明らかにする . 1 価の鉄の持つ新機能材料の開発に挑戦する .

3 . 研究の方法

ダイヤモンドアンビルセルを用いた高圧下の電気抵抗測定で超伝導探索を行うときは , 一般的に試料の電気抵抗は小さいため , 実際に測定を行うと電圧が小さく測定が困難になる . そこで , 本研究では , 小さな電気抵抗でも比較的精度良く測定を行える交流抵抗ブリッジを用いた電気抵抗測定系の立ち上げをはじめに行った . 交流抵抗ブリッジは , 本科研費の予算で LakeShore 製の 370 型を購入し , さらにノイズを下げるために配線にはツイストケーブルを使用した . その結果 , 図 3 に示したように , これまで研究室で直流電気抵抗測定に使用していたマルチメータ (アジレントテクノロジー製 B2901A 上の赤丸)

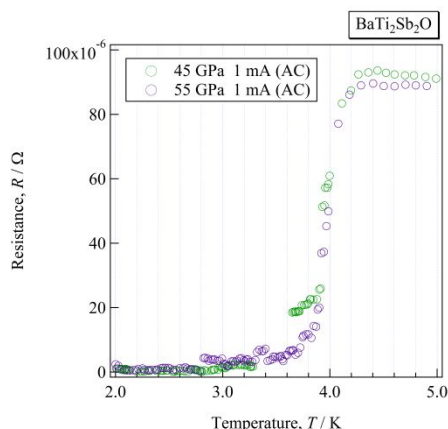


図 4 BaTi₂Sb₂O の 45 GPa と 55 GPa の超伝導転移の様子 .

と新しく立ち上げた交流電気抵抗測定 (下の緑丸) を比較すると交流電気抵抗測定の方が , わずかな電流で精度良く測定できることが明らかになった . 交流電気抵抗測定を行えば , 本研究で目標としている 100GPa を超える超高压力下においても電気抵抗測定を用いた超伝導探索が可能であることが確かめられた .

4 . 研究成果

ダイヤモンドアンビルセルを用いた超伝導探索を行うために , 最近発見された超電導体の BiTi₂Sb₂O の超伝導転移温度の圧力依存性の測定を行い , 我々が目的としている超伝導転移を観察できるかどうか試みた . BiTi₂Sb₂O は大気圧下では超伝導転移温度 $T_c = 2.4$ K であるが , 圧力を 55GPa まで印加すると 4 K まで超伝導転移温度が上昇することが明らかになり (図 4 論文執筆中) , 新しく立ち上げた高圧電気抵抗測定系が本研究の目的を達するために必要な精度があることも確かめられた .

平面四配位無限層構造をとる SrFeO₂ の Sr サイトに Eu イオンを 30% と置換した Sr_{0.7}Eu_{0.3}FeO₂ のサンプルを用いて研究を進めた . Eu イオンを置換したサンプルを用いた理由は , 下記に詳しく説明するが , その方が低い圧力で金属化を起こし , 高い

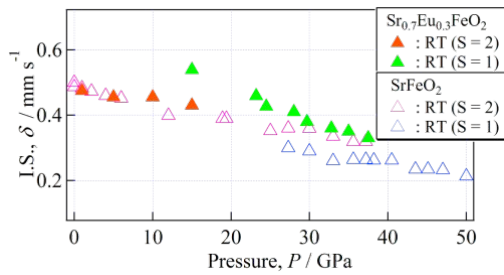


図5 Sr_{0.7}Eu_{0.3}FeO₂とSrFeO₂のアイソマーシフトの圧力依存性.

超伝導転移温度が現れる可能性が高かったためである。Eu イオンは加圧することにより、原子価が2価から3価に価数移動を起こすことが知られている。Eu イオンの価数が2価から3価へ価数移動すると、Eu イオンの余った電子はFe イオンに移動すると予想される。高圧下でメスbauer分光測定を行うとアイソマーシフトが15 GPa で不連続に増加することが明らかになった。アイソマーシフトが増加することは、鉄の価数が減少することを示しており、Eu イオンが2価から3価に価数移動を起こすことで、鉄が2価から1価に近づいたものと考えられる(図5)。

次に、Eu イオンの圧力誘起の価数移動が生じているかを調べるために、SPring-8 BL39XU でX線吸収分光測定をEuのL吸収端で行った。結果を図6に示す。予想に反してSr_{0.7}Eu_{0.3}FeO₂は、大気圧においてもEuイオンは2価だけでなく3価も混ざっていることが明らかになった。圧力を印加していくとEuイオンは13GPaでは大部分が3価になり、30GPaで完全に3価だけになっていることが明らかになった。この結果とメスbauer分光の結果を考慮すると、圧力誘起の価数移動によりEuイオンが2価から3価になりEuイオンの電子が余ると、この電子はFeサイトに飛び移りFeは2価から1価に近づくと結論づけられる。Feサイトは電気伝導を担う面になっているため、SrFeO₂と比べて電子がドーピングされたことになり電気が流れやすくな

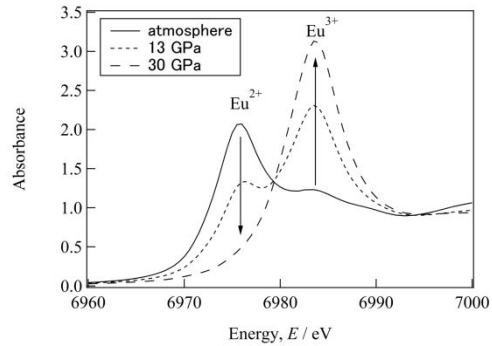


図6 Sr_{0.7}Eu_{0.3}FeO₂の圧力誘起の価数移動.

ったと考えられる(図7)。

さらに、圧力誘起のEuの価数移動は、同時に鉄の高スピン(S=2)から中間スピン(S=1)を引き起こすこともメスbauer分光から明らかにし、これらの成果を論文にまとめているところである。

平面四配位無限層構造をとる鉄酸化物の超伝導探索であるが、現在もさらに高い圧力で測定をめざし、超伝導の発見を目指して研究を継続しているところである。

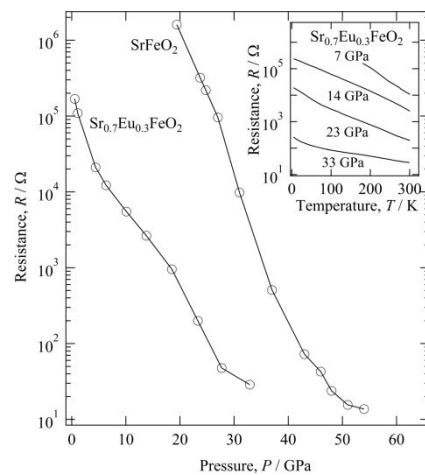


図7 Sr_{0.7}Eu_{0.3}FeO₂とSrFeO₂の室温の電気抵抗の圧力依存性。挿入図は、Sr_{0.7}Eu_{0.3}FeO₂の各圧力での電気抵抗の温度依存性。

5. 主な発表論文等
(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計2件)

Ikuya Yamada, Hidenobu Etani, Kazuki Tsuchida, Shohei Marukawa, Naoaki Hayashi, Takateru Kawakami, Masaichiro Mizumaki, Kenya Ohgushi, Yoshihiro Kusano, Jungeun Kim, Naruki Tsuji, Ryoji Takahashi, Norimasa Nishiyama, Toru Inoue, Tetsuo Irifune, and Mikio Takano, Control of Bond-Strain-Induced Electronic Phase Transitions in Iron Perovskites, Inorganic Chemistry, 査読有, 52, 2013, pp.13751-13761
DOI:10.1021/ic402344m

川上隆輝 “メスバウアースペクトロメトリの基礎と応用” 「高圧メスバウアースペクトル」, RADIOISOTOPES, 査読無, 62, 2013, pp.105-118

[学会発表](計5件)

第54回高圧討論会(朱鷺メッセ新潟コンベンションセンター)2013年11月14~16日

山口淳太, 川上隆輝, 山本隆文, 小林洋治, 陰山洋, “平面四配位構造をとる $\text{Sr}_{0.7}\text{Eu}_{0.3}\text{FeO}_2$ の高圧下電気抵抗測定”(2P24)

第54回高圧討論会(朱鷺メッセ新潟コンベンションセンター)2013年11月14~16日

徳道敬太, 川上隆輝, 恵谷英宜, 山田幾也, 入船徹男, “Aサイト秩序型ペロブスカイト鉄酸化物の高圧下の磁性と電気伝導”(2P29)

日本物理学会 2013年秋季大会(徳島大学)2013年9月25~28日

山口淳太, 川上隆輝, 山本隆文, 小林洋治, 陰山洋, “平面四配位構造をとる $\text{Sr}_{0.7}\text{Er}_{0.3}\text{FeO}_2$ の圧力誘起のサイト間電荷移動”(25pPSB-59)

日本物理学会 2013年秋季大会(徳島大学)2013年9月25~28日

徳道敬太, 川上隆輝, 山田幾也, “Aサイト秩序型ペロブスカイト鉄酸化物の高圧下の電気抵抗測定”(25pPSB-60)

第50回アイソトープ・放射線研究発表会

(東京大学)2013年7月3~5日

徳道敬太, 川上隆輝, 林直顕, 高野幹夫, “立方晶型 BaFeO_3 の圧力誘起磁気転移”(3a-04)

[図書](計0件)

[産業財産権]
出願状況(計0件)

名称:
発明者:
権利者:
種類:
番号:
出願年月日:
国内外の別:

取得状況(計0件)

名称:
発明者:
権利者:
種類:
番号:
取得年月日:
国内外の別:

[その他]
ホームページ等

6. 研究組織

(1)研究代表者

川上 隆輝(KAWAKAMI Takateru)
日本大学・文理学部・准教授
研究者番号:20366561

(2)研究分担者

()

研究者番号:

(3)連携研究者

()

研究者番号: